

WY-Ⅱ型微机化测氰仪的研制与应用^①

王 先 明

(四川省天然气化工研究院 永川研究所, 永川 632161)

摘要 应用微库伦碘量法成功研制WY-Ⅱ型微机化测氰仪。该仪器主要由氰化物分离系统, 自动跟踪滴定系统和微机系统等部件构成, 可用于水及工业废水中简单氰化物(CN⁻), 易释氢氰酸的氰化物(E·CN⁻)和总氰化物(T·CN⁻)的测定。其灵敏度达0.01 mg/L, CN⁻ (绝对量为1 ng CN⁻)。具有节能、减耗及快速简便、自动跟踪监控等优点, 其研究成果(样机)已用于水及多种工业废水中CN⁻、E·CN及T·CN的监测, 结果与国标法所得一致。

关键词 微库伦碘量法, 测氰仪, 氰化物

微库伦法测水及废水中微量氰化物国内外早有报道^[1~4], 一般采取简单氰化物的微库伦溴量法、银量法或汞量法, 并由恒电流微库伦仪进行测试。国内研制微库伦仪始于七十年代^[5~8], 其中的四电极动态微库伦仪以其高灵敏度和高精度见长。鉴于溴、银或汞量法各有其弊, 本文建立一种可用于测定水及工业废水中简单氰化物(CN⁻)、易释氢氰酸的氰化物(E·CN⁻)和总氰化物(T·CN⁻)的微库伦碘量法, 并成功地研制了相应的WY-Ⅱ型微机化测氰仪, 简介如下。

1 碘量法基本原理

以碘作为电生滴定剂的微库伦测氰法迄今尚属少见, 其电极过程为



即I⁻经阳极氧化、络合生成I₃⁻, I₃⁻离子的化学活性不逊于I₂, 当CN⁻以HCN形式导入滴定池时, 有



生成的I⁻重复反应(1)、(2), 净反应为



根据法拉第定律, 即知所耗电量与被测物的CN⁻成正比。

上述碘量法至少在如下三方面优于已报导的微库伦测氰法。

- 1) 在同一载气流速下, I₃⁻的挥发性较Br₂小, 从而, 容易实现跟踪滴定;
- 2) 滴定池所用电极(图2)均系铂电极, 无银量法中高纯银电极之消耗;

① 本文1994-07-30收到, 1994-09-30收到修改稿

3) 无汞污染之虞.

虽然, 反应产物 CNI 仍具毒性, 但实际被测物中的 CN^- 均系微量或痕量, 加之生成的 CNI 易分解, 不致形成积累性二次污染.

2 仪器结构及主要部件概览

图 1 示出 WY-Ⅱ 型测氰仪总体框图, 其主要部件包括: 1) 分离系统; 2) 自动跟踪滴定系统和 3) 微机系统.

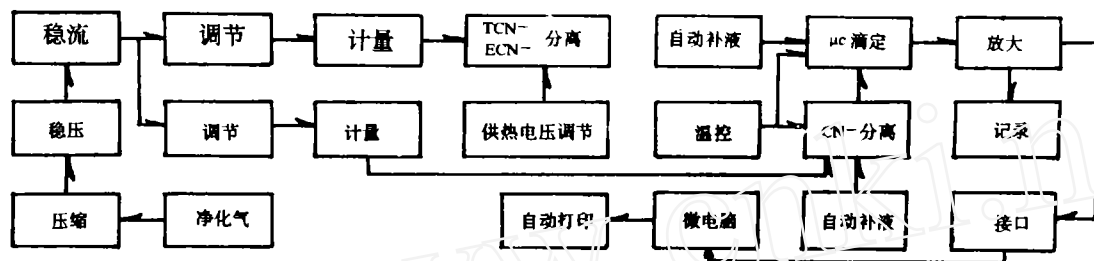


图 1 整机框图

Fig. 1 Construction drawing of WY-Ⅱ type cyanide monitor

1) 分离系统 本系统主要部件为回旋式动态分离器和 $\text{E} \cdot \text{CN}^-/\text{T} \cdot \text{CN}^-$ 分离器. 动态分离器乃利用 HCN 之弱酸性和低沸点特征研制而成, 具备试样无须预蒸馏, 毕分离与测定于一次进样之特殊功能. 定义 CN^- 为碱金属和氨的氰化物. 用微量进样器将含 CN^- 的试样注射入动态分离器, CN^- 即与分离液 $[(1+4)\text{磷酸}]$ 中的 H^+ 生成 HCN 并被载气带入滴定池, 由此实现了一次进样中分离与测定同步. 研究表明^[10], 在规定条件下, HCN 在本分离器内的平均吹脱度 ($\bar{\eta}$) 可表示为: $\bar{\eta} = 1 - \exp(-k/t)$. 式中 k 为常数, t 即吹脱时间. 分离器配简单补液器, 达到维持小体积分离液的恒体积, 以期在长时间工作中保证高效分离效果及 $\bar{\eta}$ 稳定.

表 1 $\text{E} \cdot \text{CN}^-$ 和 $\text{T} \cdot \text{CN}^-$ 分离条件

Tab. 1 Selected conditions to separated cyanides in waste-water

E · CN ⁻ 分离	酒石酸	硝酸锌	蒸馏时间	通气量	加热电压	
	15% (mL)	10% (mL)	(min)	(mL/min)	始 (V)	沸后 (V) ·
	0.5	1.0	14	26	180	140~160

T · CN ⁻ 分离	磷酸	EDTA · 2Na	H ₂ O ₂	蒸馏时间	通气量	加热电压	
	(1+4) (mL)	5% (mL)	0.3% (μL)	(min)	(mL/min)	始 (V)	沸后 (V) ·
	1.0	1.0	10	14	26	180	140~160

* 维持微沸

$E \cdot \text{CN}^- / T \cdot \text{CN}^-$ 分离器与动态分离器连用,可分别测定试样中易释氢氰酸的氰化物及氰化物总量, $E \cdot \text{CN}^-$ 的定义为:在 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 存在下,pH 4的酒石酸溶液介质中,经蒸馏可释放出氢氰酸的氰化物含量,而 $T \cdot \text{CN}^-$ 定义为:在 $\text{EDTA} \cdot 2\text{Na}$ 存在下,pH<2的磷酸介质中,经蒸馏可释放出氢氰酸的氰化物总量.相应的分离步骤为,按表1指定条件,由 $E \cdot \text{CN}^- / T \cdot \text{CH}$ 分离器蒸馏出含HCN的馏出液,用1%氢氧化钠吸收,定容后取定量吸收液注射入在线动态分离器完成测定.

2)自动跟踪滴定系统 本系统装置主要是微库伦计和特行设计的THS-Ⅰ型滴定池(电解池).如图2(a),参比电极(1)与指示电极(2)构成浓差电池,向指示电极加一给定电势($E_{\text{给}}$),经与指示电极电势 $E_{\text{指}}$ 比较后,即有电势讯号 $\Delta E (= E_{\text{给}} - E_{\text{指}})$ 进入放大器A.通过电路转换成电解电流(受控于 ΔE)输入电解池(由电解阳极(3)与电解阴极(4)构成).此际,滴定池中发生反应(1)、(2),其电生的滴定剂 I_2^- ,据Nernst方程,有

$$E_{\text{指}} = E_{\text{参}} - K \ln [\text{I}_2^-]$$

当 I_2^- 增至一定浓度后, ΔE 趋向一恒定值,此刻电解电流仅维持补充极小量的 I_2^- 挥发损失,表现在记录曲线上为一平直线(基线),仪器处于待命状态;当HCN被载气由在线分离器带进滴定池时,反应(3)立刻发生,生成的 I_2^- 重复反应(1)及(2),直至 ΔE 又趋于一小的恒定值,滴定终结.显然,整个滴定过程受控于指示电极电势,且电生滴定剂的电解电流大小随指示电极电势的大小而变,从而实现本仪器的动态微库伦跟踪滴定.

为本仪器专门设计的THS-Ⅰ型滴定池(图2b),乃采用插入式双垂直毛细管参比电极,可彻底避免道尔曼T-300-P型池之渗碘弊端和清洗池体时必须破坏参比电极稳定状态的毛病以及高难度的烧制.其温度系数小,电势稳定,适用

于不同比重之电解液,并且采用自搅拌和配备自动补液器,既防止了采用磁力搅拌(如道氏池)而引起的温升和磁场干扰,又可维持小体积电解液恒量,确保指示电极跟踪电势达到快响应,高度准确与灵敏.

3)微机系统 本系统由转换器、微电脑及打印机组成,还可并接自动记录仪,转换器由F007组成射随器使主机与微电脑间阻抗匹配,并滤除杂散讯号,由0809执行A/D转换;CMC-80型微电脑执行数据处理、监控与指令打印;设计的软件具备数据处理、自动打印及自检功能,少量人机对话便于及时纠正误操作及预告故障发生及其部位,当整机失态时,易于迅速排除恢复正常.

应指出,文献[9]采用繁杂的继电器通断方式以消除电解讯号噪声对检测讯号的干扰,本

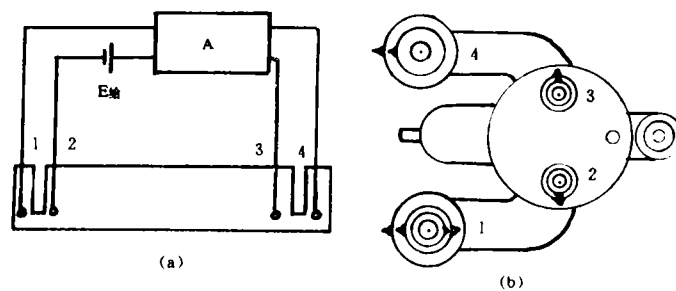


图2 a)微库伦计示意图 b)滴定池座俯视图

Fig. 2 The sketch of microcoulometer (a) and the vertical view to titrating cell (b)

仪器依据简单的输入/输出隔离原理,成功地解决了这一问题。

其次,关于干扰物质的去除,硫的化合物除 SO_4^{2-} 外,均干扰 CN^- 的测定。络合氰化物,如亚铁氰根等由于在(1+4)磷酸溶液中的缓慢分解亦干扰简单氰化物的测定。采用醋酸铅脱除这些干扰行之有效^[11]。譬如,在待测水样中先加醋酸铅粉,稍候再过滤,则滤液中干扰物均不复存。此外,苯酚虽亦干扰测定,但允许量为 CN^- 之100倍,大于此量则需萃取除去。对 $\text{E} \cdot \text{CN}^-$ 及 $\text{T} \cdot \text{CN}^-$ 的测定,上述硫化物的干扰亦存在,同理,可采取在吸收液中加醋酸铅或在回旋式动态分离器后接固体醋酸铅过滤管的办法,均能有效除去硫化化合物的干扰。后者在监测焦化废水中的 $\text{E} \cdot \text{CN}^-$ 及 $\text{T} \cdot \text{CN}^-$ 时尤为适合。

3 技术指标及有关监测结果比对

WY-Ⅱ型测氰仪已成功地用于地面水、电镀废水、焦化废水、安氏法制氢氰酸及黄血盐(赤血盐)生产工艺废水中 CN^- 、 $\text{E} \cdot \text{CN}^-$ 及 $\text{T} \cdot \text{CN}^-$ 的监测。本仪器的技术指标综合如下:

- 1) 监测范围:0.01~1 500 mg/L CN^- , $\text{E} \cdot \text{CN}^-$ 或 $\text{T} \cdot \text{CN}^-$;
- 2) 响应时间:峰值之90%时, ≤ 1 min;
- 3) 精确度: CN^- 、 $\text{E} \cdot \text{CN}^-$ 、 $\text{T} \cdot \text{CN}^- \geq 0.5$ mg/L时,标准回收 $\geq 95\%$,变异系数 $C_v \leq 5\%$ 。 < 0.5 mg/L时,标准回收 $\geq 90\%$,变异系数 $C_v \leq 20\%$;
- 4) 自动化程度:程序监控,自动分离,分析并处理数据,打印测定结果。少量人机对话可及时纠正误操作,预告故障发生。

为考核本仪器的测试功能及其准确度,表2至表4分别列出由本仪器对某些含氰废水进行监测的结果并与国家标准方法(GB 7486-87,GB 7487-87)所得结果比对,其中,表4摘自山东省环境监测中心站试用本仪器的试用报告。

如表,有关结果均与国标法或其它监测方法所得结果一致。若以表4数据进行线性回归,令国标法结果为 y ,本仪器本法结果为 x ,有

$$\text{T} \cdot \text{CN}^- \quad y = 0.99x - 1.4 \times 10^{-3} \quad \gamma = 1.000$$

$$\text{E} \cdot \text{CN}^- \quad y = 1.01x - 2.3 \times 10^{-3} \quad \gamma = 1.000$$

两者差别仅在误差范围内,此结论对表2、表3数据回归亦然。

除上述外,本仪器的主要特色还表现在分离系统的节能、降耗(对试剂耗量)和自动跟踪滴定系统的快捷、简便等等。实际监测使用中,50 ml 电解液可保证5 ml 池体电解液连续工作一个月,既免却经常换液,又节省试剂量消耗。

综上,基于微库伦碘量法研制成功的WY-Ⅱ型微机化测氰仪在理论、方法及测试功能诸方面均较现行的测氰手段或其它相关的仪器优越。该仪器在国内尚属首创,样机已在有关的环保部门试用,效果良好。

表2 应用本法对黄血盐生产废水的监测与国标法对比

Tab. 2 A Comparison of presented method with National Standard method for the analysis of cyanide in waste-water from yellow prussiate plant

本 法 结 果 (mg/L)			国 标 法 结 果 (mg/L)		
CN ⁻	E · CN ⁻	T · CN ⁻	CN ⁻	E · CN ⁻	T · CN ⁻
0.000	0.022	0.210		0.015	0.195
0.020	0.046	0.526		0.039	0.531
0.008	0.082	4.13		0.088	4.07
1.43	1.63	2.17		1.59	2.11
0.013	0.176	41.58		0.180	41.21
0.012	0.045	0.561		0.038	0.593
10.08	11.40	58.51		11.50	58.0

* CN⁻与络合氰化物共存时,国标法未规定测CN⁻方法表3 同一废水中,本法的CN⁻测定结果与其它方法测值对比Tab. 3 Comparisons of presented method with other methods for CN⁻ determination, experimental sample same as Tab. 2

本法(mg/L)	吹脱—比色法(mg/L)	选择性电极法(mg/L)
0.168		0.18
0.180		0.19
0.044		0.04
0.325		0.30
0.284		0.24
0.731	0.71	
0.253	0.21	
0.148	0.16	
0.606	0.56	

表4 各种废水中E · CN⁻及T · CN⁻的本法测值与国标方法对比Tab. 4 Comparisons of presented method with National standard method for E · CN⁻ / T · CN⁻ measurements of various industrial waste-water

水 样	T · CN ⁻ (mg/L)		E · CN ⁻ (mg/L)	
	国标法	本 法	国标法	本 法
焦化废水1	0.025	0.021	0.026	
焦化废水2	0.136	0.122	0.080	0.079
焦化废水3	0.027	0.031	0.035	0.034
电镀废水*	459.6	455.0	413.3	422.4
地面水样	0.018	0.017		

* 此电镀废水为处理前采样水

The Device of WY- II Type Cyanide Monitor and Its Applications

Wang Xianmin

(Sichuan Natural Gas Chemical Research Institute, Yongchuan Branch, Yongchuan 632161)

Abstract A device of WY- II type micro-computerized cyanide monitor is presented, in which the cyanide analysis is carried out by means of microcoulomb-iodimetric with automatic following system.

This instrument can be successfully employed to analyze the cyanides in industrial waste-water for various departments of chemical industry. A series of experimental tests showed that the analytical sensitivity went up to 0.01 mg/L and the accuracy of determination was excellently coincided with that of National standard method and other methods.

Key words Microcoulomb-iodimetric, Cyanide monitor, Cyanide

References

- 1 严辉宇,张宏图. 库仑银量法测定氰化物. 环境化学, 1982, 1(4): 286
- 2 中科院环化所无机分析室. 氰化物的库仑滴定. 环境科学(参考资料), 1976, 4: 41
- 3 Gibbs R A, Palma R J. Coulometric titration of free Cyanide with electrogenerated hypobromite. *Analytical Letters*. 1974, 7(3): 167
- 4 Przybylowicz E D, Rogers L B. 用汞(I)和汞(II)测定氰化物. *Anal. Chem.*, 1958, 30(1): 65
- 5 石化科研院综合所802组. YS-1型油中微量水分析仪. 石油炼制, 1977, 3: 24
- 6 荆门炼油厂研究所. 微库仑测定油品中总氮. 石油炼制, 1977, 3: 1
- 7 中国医科院医卫研究所. 携带型二氧化硫检测仪(库仑滴定法). 卫生研究, 1975, 3: 215
- 8 王先明, 李运光, 曾廷玉. 微机化微库仑测氰仪. 分析仪器, 1989, 3: 23
- 9 Killer F C A, Underhill K E. Microcoulometric determination of trace sulphur in light petroleum products. 1970, 95: 505
- 10 王先明, 曾廷玉. 在线分离器. 分析仪器, 1988, 2: 51
- 11 曾廷玉, 周德隶, 何瑶. 废水中游离氰根的动态分离与比色测定. 环境科学, 1989, 10(3): 49